



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 21 522 A 1

⑤1 Int. Cl.⁸:
C07 C 311/51
C 07 C 303/40
C 07 C 323/62
C 07 F 9/40
A 01 N 41/08

②1 Aktenzeichen: 196 21 522.6
②2 Anmeldetag: 29. 5. 96
④3 Offenlegungstag: 4. 12. 97

DE 196 21 522 A 1

⑦1 Anmelder:

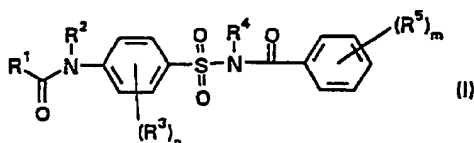
Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

⑦2 Erfinder:

Zierner, Frank, Dr., 65830 Kriftel, DE; Haaf, Klaus, Dr.,
65779 Kelkheim, DE; Willms, Lothar, Dr., 65719
Hofheim, DE; Bauer, Klaus, Dr., 63456 Hanau, DE;
Bieringer, Hermann, Dr., 65817 Eppstein, DE;
Rosinger, Christopher, Dr., 65719 Hofheim, DE

⑤4 Neue N-Acylsulfonamide, neue Mischungen aus Herbiziden und Antidots und deren Verwendung

⑤7 Safener gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Pesti-
ziden bei Kulturpflanzen sind Verbindungen der Formel (I)
und ihre Salze,



worin

R¹ Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlen-
wasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthioest oder
einen Heterocyclrest, wobei jeder der letztgenannten 4
Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche
oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano,
Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfo-
namid und Reste der Formel -Z^a-R^a substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den
Rest eines 3- bis 8gliedrigen gesättigten oder ungesättigten
Rings bedeuten und

R³ bis R⁵, n und m wie in Anspruch 1 definiert sind.

Die Verbindungen können gemäß dem Verfahren nach
Anspruch 8 hergestellt werden.

DE 196 21 522 A 1

Beschreibung

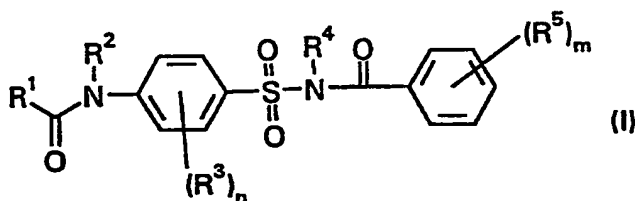
Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, vorzugsweise der Safener gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden bei Kulturpflanzen; insbesondere betrifft sie Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere von Herbiziden gegen Schadpflanzen in Pflanzenkulturen, können unerwünschte Schäden an den Kulturpflanzen auftreten. Insbesondere wenn die Herbizide mit den Kulturpflanzen nicht voll verträglich (selektiv) sind, lassen sich die Herbizide nur begrenzt verwenden. Sie können dann nicht oder nur in so geringen Aufwandmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit nicht gewährleistet ist. Beispielsweise können viele Herbizide aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe nicht selektiv in Mais eingesetzt werden. Es ist daher wünschenswert, eine Phytotoxizität der Herbizide an den Kulturpflanzen möglichst zu vermeiden oder zu verringern. Verbindungen, welche geeignet sind, phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden an Kulturpflanzen zu reduzieren werden Safener oder Antidots genannt.

Aus US-A-3498780 sind 1,4-substituierten Arylsulfonamide und deren herbizide Wirkung im Voraufverfahren bekannt. US-A-4266078 beschreibt den Einsatz von N-Acylsulfonamiden als Safener für im Voraufverfahren einzusetzende Thiocarbamat- und Halogenacetanilid-Herbizide; ein Einsatz als Safener für im Nachaufverfahren wirksame Herbizide ist daraus nicht bekannt. In US-A-4434000 werden ferner N-Benzolsulfonyl-carbamate als Safener für Harnstoff-Herbizide beschrieben. Aus EP-A-365484, EP-A-597807 und EP-A-600836 sind bereits N-Acylsulfamoylphenylharnstoffe und deren Anwendung als Safener für diverse Herbizidklassen bekannt.

Ganz unerwartet haben neue experimentelle Arbeiten gezeigt, daß N-(Acylsulfamoylphenyl)-alkanamide hervorragend dazu geeignet sind, phytotoxischen Nebenwirkungen von im Nachaufverfahren einsetzbaren Herbiziden, z. B. den als Acetolactatsynthase-hemmer (ALS-Hemmstoffe) wirkenden Sulfonylharnstoffen oder Imidazolinonen oder den Fettsäurebiosyntheseinhibitoren wie den (Hetero)Aryloxyphenoxycarbonsäurederivaten, an Kulturpflanzen wie beispielsweise Mais deutlich zu vermindern oder ganz aufzuheben.

Erfindungsgemäß einzusetzende Safenerwirkstoffe sind Verbindungen der Formel (I) und ihre Salze,



worin

R¹ Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthioest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel -Z^a-R^a substituiert ist, wobei jeder Kohlenwasserstoffteil vorzugsweise 1 bis 20 C-Atome aufweist und ein C-haltiger Rest R¹ inklusive Substituenten vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweist,

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, vorzugsweise H, oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Rings und

R³, im Falle daß n = 1 ist, oder die R³ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, CONH₂, SO₂NH₂ oder einen Rest der Formel -Z^b-R^b,

R⁴ Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, vorzugsweise H,

R⁵, im Falle daß n = 1 ist, oder die R⁵ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ oder einen Rest der Formel -Z^c-R^c,

R^a einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, R^b, R^c unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z^a eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO₂-, -NR^{*}-, -CO-NR^{*}-, -NR^{*}-CO-, -SO₂-NR^{*}- oder -NR^{*}-SO₂-,

wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R^{*} in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁-C₄)-Alkyl oder Halo-(C₁-C₄)-alkyl bedeuten,

Z^b, Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-,

—CO—, —CS—, —CO—O—, —CO—S—, —O—CO—, —S—CO—, —SO—, —SO₂—, —NR^{*}—, —SO₂—NR^{*}—, —NR^{*}—SO₂—, —CO—NR^{*}— oder —NR^{*}—CO—, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R^{*} in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁—C₄)-Alkyl oder Halo-(C₁—C₄)-alkyl bedeuten, n eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2, insbesondere 0 oder 1, und m eine ganze Zahl von 0 bis 5, vorzugsweise 0, 1, 2 oder 3, insbesondere 0, 1 oder 2, bedeuten.

In der Formel (I) und den im folgenden verwendeten Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 4 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl usw., bedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyl, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches gesättigtes Ringsystem, beispielsweise mit 3 bis 8 Ringatomen, z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl usw.; Alkenyl-, Alkynyl- und Cycloalkenylreste haben die Bedeutung der den Alkyl- bzw. Cycloalkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Cycloalkenyl ist beispielsweise Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl; Alkynyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl oder 1-Methyl-but-3-in-1-yl. Alkenyl in der Form "(C₃—C₄)-Alkenyl" oder "(C₃—C₆)-Alkenyl" bedeutet vorzugsweise einen Alkenylrest mit 3 bis 4 bzw. 3 bis 6 C-Atomen, bei dem die Doppelbindung nicht an dem C-Atom liegt, das mit dem übrigen Molekülteil der Verbindung (I) verbunden ist ("yl"-Position). Entsprechendes gilt für (C₃—C₄)-Alkynyl usw.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl-, -alkenyl und -alkynyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkynyl, z. B. CF₃, CHF₂, CH₂F, CF₃CF₂, CH₂FCHCl₂, CCl₃, CHCl₂, CH₂Cl, H₂Cl; Haloalkyl ist z. B. OCF₃, OCHF₂, OCH₂F, CF₃CF₂O, OCH₂CF₃ und OCH₂CH₂Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Ein Kohlenwasserstoffrest ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl, vorzugsweise Alkyl, Alkenyl oder Alkynyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen oder Phenyl; entsprechendes gilt für einen Kohlenwasserstoffoxy- oder Kohlenwasserstoffthioest.

Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl; Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise ein dem genannten Arylrest entsprechender Oxy-Rest, insbesondere Phenoxy.

Heteroaryl oder ein heteroaromatischer Rest bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl. Im substituierten Fall werden insbesondere auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder mit cycloaliphatischen Ringen anellierte Verbindungen, z. B. Chinolinyl, Benzoxazolyl etc. eingeschlossen. Heteroaryl schließt auch einen heteroaromatischen Ring ein, der vorzugsweise 5- oder 6gliedrig ist und 1,2- oder 3 Heteroringatome, insbesondere aus der Gruppe N, O und S enthält. Im substituierten Fall kann der heteroaromatische Ring auch benzokondensiert sein.

Ein heterocyclischer Rest (Heterocyclyl) oder Ring (Heterocyclus) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein; er enthält ein oder mehrere Heteroringatome, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclylrest mit 3 bis 7 Ringatomen und bis zu 3 Heteroringatomen oder ist ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen und bis zu 3 Heteroringatomen. Der Rest kann z. B. ein wie oben definierter heteroaromatischer Rest oder Ring sein oder ist ein partiell hydrierter Rest wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, z. B. bei N und S, auftreten.

Sind Substitutionen definiert durch "einen oder mehrere Reste aus einer Gruppe von Resten" beinhaltet dies sowohl die Substitution durch einen oder mehrere gleiche Reste als auch die einfache oder mehrfache Substitution durch unterschiedliche Reste.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z. B. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocyclyl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Azido, Alkoxy-carbonyl, Alkyl-carbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Mono- oder Dialkylamino, und Alkylsulfanyl, Haloalkylsulfanyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfonyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkynyl, Alkenyloxy, Alkynyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, (C₁—C₄)-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, (C₁—C₄)-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C₁—C₄)-Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor. Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiede-

ne Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Mono- oder disubstituiertes Amino bedeutet einen chemisch stabilen Rest aus der Gruppe der substituierten Aminoreste, welche beispielsweise durch einen bzw. zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Acyl und Aryl N-substituiert sind; vorzugsweise Monoalkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Alkyl-N-arylamino sowie N-Heterocyclen; dabei sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt; Aryl ist dabei vorzugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl; für Acyl gilt dabei die weiter unten genannte Definition, vorzugsweise (C₁—C₄)-Alkanoyl. Entsprechendes gilt für substituiertes Hydroxylamino oder Hydrazino.

Gegenstand der Erfindung sind auch alle Stereoisomeren, die von Formel (I) umfaßt sind, und deren Gemische. Solche Verbindungen der Formel (I) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel (I) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel (I) umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der —SO₂—NH-Gruppe, d. h. im Falle von R⁴ = H, oder auch andere acide Wasserstoffatome (z. B. aus COOH u. a.) durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze; vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basische Gruppen, wie z. B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCl, HBr, H₂SO₄ oder HNO₃.

Aus Gründen der höheren Safenerwirkung und/oder besseren Herstellbarkeit sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze von näherem Interesse, worin

R¹ Wasserstoff, (C₁—C₁₂)-Alkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₂—C₆)-Alkynyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₂—C₆)-Alkenyloxy, (C₂—C₆)-Alkinyloxy, (C₃—C₆)-Cycloalkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkenyloxy, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₂—C₆)-Alkenylthio, (C₂—C₆)-Alkynylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkenylthio, Aryl oder Heterocyclen mit 3 bis 8 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der letztgenannten 17 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel —Z^a—R^a substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl, vorzugsweise H, oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel —CO—N— noch 1 oder 2 Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R³, im Falle daß n = 1 ist, oder die R³ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Carboxy, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ oder einen Rest der Formel —Z^b—R^b,

R⁴ Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl, vorzugsweise H,

R⁵, im Falle daß n = 1 ist, oder die R⁵ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Phosphoryl, CHO, CONH₂, SO₂NH₂ oder einen Rest der Formel —Z^c—R^c,

R^a (C₁—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₂—C₆)-Alkynyl, Phenyl oder einen Heterocyclenrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

R^b, R^c unabhängig voneinander (C₁—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₂—C₆)-Alkynyl, Phenyl oder einen Heterocyclenrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z^a eine divalente Gruppe der Formel —O—, —S—, —CO—, —CS—, —CO—O—, —CO—S—, —O—CO—, —S—CO—, —SO—, —SO₂—, —NR*—, —CO—NR*— oder —NR*—CO—, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R* in den letztgenannten beiden Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁—C₄)-Alkyl oder (C₁—C₄)-Haloalkyl bedeuten,

Z^b, Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel —O—, —S—, —CO—, —CS—, —CO—O—, —CO—S—, —O—CO—, —S—CO—, —SO—, —SO₂—, —NR*—, —SO₂—NR*—, —NR*—SO₂—, —CO—NR*— oder —NR*—CO—, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁—C₄)-Alkyl oder (C₁—C₄)-Alkyl bedeuten,

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Safener der Formel (I) oder deren Salze, worin

R¹ Wasserstoff, (C₁—C₁₂)-Alkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₂—C₆)-Alkynyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₂—C₆)-Alkenyloxy, (C₂—C₆)-Alkinyloxy, (C₃—C₆)-Cycloalkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalken-

lyoxy, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₂-C₆)-Alkenylthio, (C₂-C₆)-Alkylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₆)-Alkenyloxy, (C₂-C₆)-Alkenylthio, (C₂-C₆)-Alkinyloxy, (C₂-C₆)-Alkylthio, (C₃-C₇)-Cycloalkyl, (C₃-C₇)-Cycloalkenyl, (C₃-C₇)-Cycloalkoxy, (C₃-C₇)-Cycloalkenyloxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino, [(C₁-C₆)-Alkoxy]-carbonyl, [(C₂-C₆)-Alkenyloxy]-carbonyl, [(C₂-C₆)-Alkinyloxy]-carbonyl, [(C₁-C₆)-Alkylthio]-carbonyl, [(C₁-C₆)-Alkyl]-carbonyl, [(C₂-C₆)-Alkenyl]-carbonyl, [(C₂-C₆)-Alkyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₆)-alkoxy, Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₆)-Alkyl substituiert sind, wobei jeder der 25 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Amino, Cyano und Hydroxy substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl, vorzugsweise H, oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel -CO-N- noch 1 Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R³, R⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₆)-Alkenyloxy, (C₂-C₆)-Alkinyloxy, Mono- oder Di-[(C₁-C₄)-Alkyl]-aminosulfonyl, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₆)-Alkylthio-carbonyl, (C₁-C₆)-Alkyl-carbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen-(C₁-C₆)-alkoxy, Phosphoryl, Nitro, Amino, Cyano, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Haloalkyl substituiert ist, bedeuten.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Safener der Formel (I) oder deren Salze, worin

R¹ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₆)-Alkenyloxy, (C₂-C₆)-Alkinyloxy, (C₃-C₆)-Cycloalkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkenyloxy, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₂-C₆)-Alkenylthio, (C₂-C₆)-Alkylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 17 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₂-C₄)-Alkenyloxy, (C₂-C₄)-Alkenylthio, (C₂-C₄)-Alkinyloxy, (C₂-C₄)-Alkylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkylthio, (C₃-C₆)-Cycloalkenylthio, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-alkyl]-amino, [(C₁-C₆)-Alkoxy]-carbonyl, [(C₁-C₆)-Alkylthio]-carbonyl, [(C₁-C₆)-Alkyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁-C₄)-alkoxy, Heterocycl mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl substituiert ist, wobei jeder der 21 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen und Cyano und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁-C₄)-Alkyl oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel -CO-N- kein weiteres Heteroringatom enthält, und

R³, R⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₂-C₆)-Alkenyloxy, (C₂-C₆)-Alkinyloxy, Mono- und Di-[(C₁-C₄)-Alkyl]-aminosulfonyl, (C₁-C₆)-Alkylthio, (C₁-C₆)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₆)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₆)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₆)-Alkylthio-carbonyl, (C₁-C₆)-Alkyl-carbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, Cyano, (C₁-C₆)-Alkoxy und im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Haloalkyl substituiert ist, bedeuten.

Bevorzugt als Safener sind solche Verbindungen (I) oder deren Salze, worin in der Formel (I)

R¹ Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₃-C₆)-Cycloalkenyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen, vorzugsweise 1 oder 2 Heteroringatomen, aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C₁-C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁-C₆)-Halogenalkoxy, (C₁-C₂)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₂)-Alkylsulfonyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyl und Phenyl und im Falle im Falle cyclischer Reste auch (C₁-C₄)-Alkyl und (C₁-C₄)-Haloalkyl substituiert ist,

R² Wasserstoff,

R³ Halogen, Halogen-(C₁-C₄)-alkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-carbonyl oder (C₁-C₄)-Alkyl-carbonyl,

R⁴ Wasserstoff,

R⁵ Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Halogenalkyl, Halogen-(C₁-C₄)-alkoxy, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Phenyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁-C₄)-Alkylthio, (C₁-C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁-C₄)-Alkoxy-

carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylcarbonyl,

n 0, 1 oder 2 und

m 1 oder 2 bedeuten.

Besonders bevorzugt sind als Safener erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze,

5 worin

R¹ Wasserstoff, (C₁—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, Furanyl oder Thienyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C₁—C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁—C₆)-alkoxy und (C₁—C₄)-Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl und (C₁—C₄)-Haloalkyl substituiert ist,

10 R² Wasserstoff,

R³ Halogen, Halogen-(C₁—C₄)-alkyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylcarbonyl, vorzugsweise Halogen, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, (C₁—C₄)-Alkoxy, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, (C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylsulfonyl,

15 R⁴ Wasserstoff,

R⁵ Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, Phenyl-, (C₁—C₄)-Alkoxy, Cyano, (C₁—C₄)-Alkylthio, (C₁—C₄)-Alkylsulfinyl, (C₁—C₄)-Alkylsulfonyl, (C₁—C₄)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₄)-Alkylcarbonyl, vorzugsweise Halogen, (C₁—C₄)-Alkyl, (C₁—C₄)-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, (C₁—C₄)-Alkoxy, (C₁—C₄)-Alkylthio,

20 n 0, 1 oder 2 und

m 1 oder 2 bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil bekannt. Ihre Safenerwirkung ist jedoch noch nicht bekannt gewesen; siehe US-A-2411495, US-A-2423976, US-A-2503820, CH-242291, Seydel et al, Arzneimittelforschung
14 (1964) 705, worin einige Verbindungen (I) als Zwischenprodukte für pharmazeutische Sulfonamide beschrieben sind. Bekannt sind Verbindungen der Formel (I), worin

a) R² = H, R³ H, n = 0 und

a1) R¹ = CH₃ und

30 m = 0 oder (R⁵)_m = 2-, 3- oder 4-CH₃, 4-C₂H₅, 4-n-C₃H₇, 4-i-C₃H₇, 4-OCH₃, 4-i-OC₃H₇, 4-NH₂, 4-NO₂, 2,4-(CH₃)₂, 3,4-(CH₃)₂, 2,5-(CH₃)₂, 2,4,5-(CH₃)₃, 2,4,6-(CH₃)₃, 2,3,4,5,6-(CH₃)₅, 3-CH₃-4-OCH₃, 3-CH₃-4-SCH₃, 2,4-(OCH₃)₂, 2,5-(OCH₃)₂, 3,4,5-(OCH₃)₃, 2-OCH₃-4-NH₂, 2-OCH₃-4-NO₂ oder zwei Reste R³ zusammen die Gruppe —OCH₂O—,

a2) R¹ = H, n-C₃H₇, n-C₆H₁₃, Cyclohexyl oder 2-Methylphenyl und

35 (R⁵)_m = 2 CH₃,

a3) R¹ = n-C₅H₁₁ und

m = 0 oder (R⁵)_m = 2-CH₃, 3-NO₂, 4-NO₂, 2,3-(CH=CH—CH=CH),

a4) R¹ = n-C₉H₁₉ und m = 0,

a5) R¹ = OCH₃, (R⁵)_m = 2-i-OC₃H₇,

40 a6) R¹ = OC₂H₅, (R⁵)_m = 2-OCH₃, 2-COOH, 3,5-(CH₃)₂,

a7) R¹ = CH₂CH₂COOH und

m = 0 oder (R⁵)_m = 4-i-OC₃H₇,

a8) R¹ = CH = CHCOOH und (R⁵)_m = 2-CH₃ oder 4-i-OC₃H₇,

a9) R¹ = 4-Methoxyphenyl und (R⁵)_m = 4-OCH₃,

45 a10) R¹ = 4-Nitrophenyl und (R⁵)_m = 4-NO₂,

a11) R¹ = Benzdioxol-6-yl und (R⁵)_m = 3,4-(—OCH₂O—),

a12) R¹ = 3,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-4-yl oder

2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-oxo-pyrazol-4-yl und

(R⁵)_m = 4 i-OC₃H₇,

50 b) R¹ = H, R² = H, R⁴ = CH₃, n = m = 0,

c) R¹ = CH₃, R² = H, (R³)_n = einen anellierten Benzolring in 2,3-Stellung und m = 0,

d) R¹ = Phenyl, R² = R⁴ = H, (R³)_n = 3-Phenylcarbonyloxy und m = 0.

Die Erfindung betrifft auch herbizide Mittel mit einem wirksamen Gehalt an

55

A) mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosynthese-inhibitoren enthalten, und

B) mindestens einem erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) oder dessen Salz.

60 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide- oder Maispflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, insbesondere aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem obengenannten herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

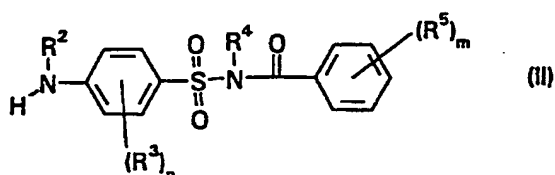
65 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen der oben definierten Herbizide.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen (z. B. K. Kojima et al, J. Pharm. Soc. Jpn, 71, (1951), 626; A.D.B. Sloan, Chem. Ind., 1969, 1305; Bretschneider et al,

Monatsh. Chemie 32, (1956), 47; K. Takatori et al, J. Pharm. Soc. Jpn., 78, (1958), 546].

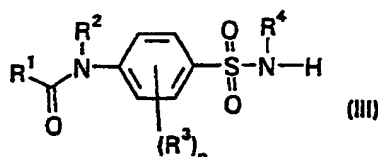
So kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in der Weise erfolgen, daß man

1. eine Verbindung der Formel (II),

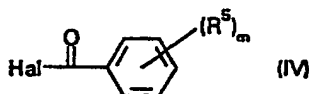


worin R², R³, R⁴, R⁵, n und m wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Acylierungsmittel der Formel R¹-CO-Nuc, worin Nuc eine Abgangsgruppe ist, z. B. mit einem Acylierungsmittel wie einem Carbonsäurehalogenid oder oder Carbonsäureanhydrid R¹-CO-Cl bzw. R¹-CO-O-CO-R¹ umgesetzt, worin R¹ wie in Formel (I) definiert ist;

2. eine Verbindung der Formel (III),



worin R¹, R², R³, R⁴ und n wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Benzoylhalogenid der Formel (IV) umgesetzt,



worin R⁵ und m die in Formel (I) gegebenen Bedeutungen haben.

Die Umsetzungen nach Varianten 1 und 2 erfolgen vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines säurebindenden Mittels. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Ether wie THF (Tetrahydrofuran) oder Dioxan, Ketone wie Acetonitril, Amide wie DMF (Dimethylformamid). Als Basen werden vorzugsweise organische Basen, z. B. substituierte Amine wie Triethylamin, Pyridin oder DMAP (Dimethylaminopyridin), verwendet.

Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise im Bereich zwischen -20°C und 120°C.

Werden die erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) in subtoxischen Konzentrationen zusammen mit den herbiziden Wirkstoffen oder auch in einer beliebigen Reihenfolge ausgebracht, so sind sie in der Lage, die phytotoxischen Nebenwirkungen dieser Herbizide zu reduzieren bzw. völlig aufzuheben, ohne jedoch die Wirksamkeit der Herbizide gegenüber den Schadpflanzen zu vermindern. Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise solche aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, der Imidazolinone oder der (Hetero)Aryloxy-phenoxyalkancarbonsäurederivate.

Geeignete Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe sind z. B. Pyrimidinyl- oder Triazinyl-aminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkoxy, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkylsulfonyl)alkylamino. Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.

1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Chlorsulfuron),

1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Chlorimuron-ethyl),

1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Metsulfuron-methyl),

1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Triasulfuron),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-harnstoff (Sulfometuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Bensulfuron-methyl),

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (Primisulfuron-methyl),

3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-harnstoff (s. WO 92/13845),

DPX-66037, Triflursulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 853),

CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 79),

2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(2-Methoxycarbonylthiopten-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Thifensulfuron-methyl),

3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl),

Methyl-3-chlor-5-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazol-4-carboxylat (s. EP 282613),

5-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester

(NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference — Weeds — 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 65),

4) Sulfondiamid-Derivate, z. B.

3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylamino-sulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloga (s. EP-A-131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489—497 (1990)),

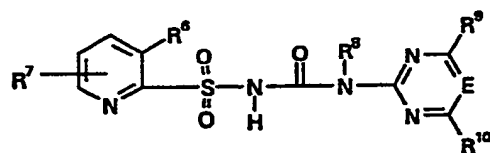
5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.

1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosulfuron),

1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Rimsulfuron),

2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridincarbonsäuremethylester, Natriumsalz (DPX — KE459, Flupyr-sulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 49),

Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-40 00 503 und DE-A-40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R⁶ Iod oder NR¹¹R¹²,

R⁷ H, Halogen, Cyano, (C₁—C₃)-Alkyl, (C₁—C₃)-Alkoxy, (C₁—C₃)-Halogenalkyl, (C₁—C₃)-Halogenalkoxy, (C₁—C₃)-Alkylthio, (C₁—C₃)-Alkoxy-(C₁—C₃)-alkyl, (C₁—C₃)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C₁—C₃)-alkyl)-amino, (C₁—C₃)-Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO₂—NR^aR^b oder CO—NR^aR^b, insbesondere H,

R^a, R^b unabhängig voneinander H, (C₁—C₃)-Alkyl, (C₁—C₃)-Alkenyl, (C₁—C₃)-Alkynyl oder zusammen —(CH₂)₄—, —(CH₂)₅— oder (CH₂)₂—O—(CH₂)₂—,

R⁸ H oder CH₃,

R⁹ Halogen, (C₁—C₂)-Alkyl, (C₁—C₂)-Alkoxy, (C₁—C₂)-Halogenalkyl, vorzugsweise CF₃, (C₁—C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder OCH₂CF₃,

R¹⁰ (C₁—C₂)-Alkyl, (C₁—C₂)-Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF₂ oder (C₁—C₂)-Alkoxy, und

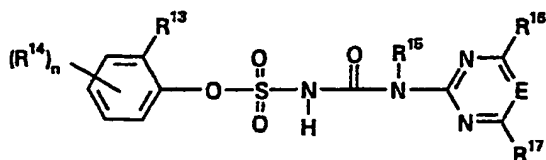
R¹¹ (C₁—C₄)-Alkyl und

R¹² (C₁—C₄)-Alkylsulfonyl oder

R¹¹ und R¹² gemeinsam eine Kette der Formel —(CH₂)₃SO₂— oder —(CH₂)₄SO₂— bedeuten,

z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-yl-sulfonyl]-harnstoff, oder deren Salze,

6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel



worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R¹³ Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy,

R¹⁴ Wasserstoff, Halogen, NO₂, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder ((C₁-C₃)-Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring,

n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,

R¹⁵ Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₄)-Alkenyl,

R¹⁶, R¹⁷ unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Halogenalkyl, (C₁-C₂)-Halogenalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten,

z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)sulfonylharnstoff, oder deren Salze,

7) Imidazolylsulfonylharnstoffe, z. B.

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S 57),

und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus.

Geeignete Herbizide aus der Gruppe der Imidazolinone sind beispielsweise 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-benzoesäurederivate oder 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-heteroarylcarbonsäurederivate wie z. B.

- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäuremethylester und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),
- 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethapyr),
- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsäure (Imazaquin),
- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazapyr),
- 5-Methyl-2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr).

Geeignete Herbizide aus der Gruppe der Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäurederivate sind z. B.

- a) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z. B.
 - 2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofopmethyl),
 - 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-26 01 548),
 - 2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),
 - 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),
 - 2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),
 - 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-24 17 487),
 - 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethylester,
 - 2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),
- b) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.
 - 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),
 - 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-31 14),
 - 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. EP-A-3890),
 - 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-3890),
 - 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-1 91736),
 - 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester (Fluazifop-butyl),
- c) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.
 - 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-methylester und -ethylester (Quizalofop-methyl und -ethyl),
 - 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),
 - 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminoxyethylester (Propanil u. Ester),
 - 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxy)propionsäureethylester (s. DE-A-26 40 730),
 - 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure-tetrahydrofur-2-ylmethyl-ester (s. EP-A 323 727).

Die obengenannten Herbizide sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 10th edition, 1994 oder in "Agricultural Chemicals Book II — Herbicides —", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben.

Die herbizide Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis

Safener : Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere von 1 : 10 bis 5 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe festzustellen. Einige Herbizide dieser Strukturklasse können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide oder Mais hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel (I) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Voraufaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 5—100 g/ha Aktivsubstanz.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel (I) und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Suspensionen, Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsäures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z. B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum,

natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Ver-mahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z. B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd, London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed, McGraw-Hill, New York 1973, S. 8—57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z. B. G.C. Klingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc, New York, 1961, Seiten 81—96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101—103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I) (Safener) oder des Safener/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubbörmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierungsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Safener.

A. Formulierungsbeispiele

a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykoether (*Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykoether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel I oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium, 5 Gewichtsteile Natriumlaurylsulfat, 3 Gewichtsteile Polyvinylalkohol und

7 Gewichtsteile Kaolin

mischt, auf einer Stößmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),

5 Gewichtsteile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium

2 Gewichtsteile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,

17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und

50 Gewichtsteile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

1. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid

(Beispiel 172 aus Tabelle 1)

1a. 2-Methoxy-N-(4-nitrophenylsulfonyl)-benzamid

30,0 g (0,15 mol) 4-Nitrobenzolsulfonamid werden mit 30,0 g (0,3 mol) Triethylamin in 300 ml Acetonitril versetzt und bei 50°C mit 27,8 g (0,16 mol) o-Anisoylchlorid — in 20 ml Acetonitril gelöst — versetzt. Nach 3 h bei 50°C wird in 80 ml Eiswasser eingerührt und der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Weiteres Produkt kann durch Ansäuern der Mutterlauge erhalten werden; Ausbeute: 41,4 g (83%); Schmp.: 154—158°C.

1b. 2-Methoxy-N-(4-aminophenylsulfonyl)-benzamid

50,0 g (0,15 mol) 2-Methoxy-N-(4-nitrophenylsulfonyl)-benzamid werden in einer Mischung von 450 ml Ethanol und 750 ml 2n HCl suspendiert und auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 97,2 g (1,5 mol) Zinkpulver portionsweise zugegeben und weitere 2 h gerührt. Nach Abkühlung wird filtriert, das Filtrat bis zur Hälfte eingeeengt und gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet; Ausbeute: 43,6 g (96%); Schmp.: 180—182°C.

1c. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid

28 g (9 mmol) 2-Methoxy-N-(4-aminophenylsulfonyl)-benzamid werden in 100 ml Dioxan suspendiert, bei 0°C mit 0,72 g (9 mmol) Pyridin und 1,21 g (9 mmol) Cyclopentancarbonsäurechlorid versetzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend gibt man die Reaktionsmischung in Wasser und saugt den erhaltenen Niederschlag ab. Nach Trocknung werden 2,68 g (73%) N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid mit einem Schmelzpunkt von 202—206°C erhalten.

2. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-2,4-dichlorbenzamid

(Beispiel 215 aus Tabelle 1)

2a. N-(4-Sulfamoylphenyl)-2,4-dichlorbenzamid

10 g (60 mmol) Sulfanilamid werden in 150 ml Dioxan suspendiert und mit 4,6 g (60 mmol) Pyridin versetzt. Bei 0°C werden dann 12,2 g (60 mmol) 2,4-Dichlorbenzoylchlorid zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Mischung wird in 200 ml Wasser eingerührt, der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet; Ausbeute: 16,9 g (85%); Schmp.: 228—232°C.

2b. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-2,4-dichlorbenzamid

5 g (15 mmol) N-(4-Sulfamoylphenyl)-2,4-dichlorbenzamid werden bei 0°C in 80 ml Acetonitril vorgelegt und mit 2,93 g (30 mmol) Triethylamin sowie einer katalytischen Menge DMAP (4-Dimethylaminopyridin) versetzt. Anschließend tropft man 2,47 g (15 mmol) o-Anisoylchlorid — in 20 ml Acetonitril gelöst — hinzu. Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur wird in Wasser gegeben und der Niederschlag abgesaugt; Ausbeute: 4,2 g (60%); Schmp.: 140—146°C.

3. 2-Methoxy-N-[4-(2-methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-acetamid

(Beispiel 160 aus Tabelle 1)

3a. 2-Methoxy-N-(4-sulfamoylphenyl)-acetamid

10 g (0,06 mol) Sulfanilamid werden in 150 ml Dioxan suspendiert und mit 4,6 g (60 mmol) Pyridin versetzt. Bei 0°C werden dann 6,3 g (60 mmol) Methoxyessigsäurechlorid zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Mischung wird in 200 ml Wasser eingerührt, der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet; Ausbeute: 12,9 g (91%); Schmp.: 200–208°C.

3b. 2-Methoxy-N-[4-(2-methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-acetamid

8 g (33 mmol) 2-Methoxy-N-(4-sulfamoylphenyl)-acetamid werden in 160 ml Acetonitril bei 0°C vorgelegt und mit 6,63 g (66 mmol) Triethylamin sowie einer katalytischen Menge DMAP versetzt. Anschließend gibt man 5,6 g (33 mmol) 2-Methoxybenzoylchlorid – in 20 ml Acetonitril gelöst – bei 0°C hinzu und rührt weitere 2 bei dieser Temperatur. Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur wird in Wasser gegeben und der Niederschlag abgesaugt; Ausbeute: 10,5 g (84%); Schmp.: 170–172°C.

In den nachfolgenden Tabellen sind beispielhaft eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aufgeführt, die in analoger Weise zu den obigen Beispielen 1 bis 3 und den weiter oben erwähnten Methoden erhalten werden können. In den Tabellen bedeuten:

Me = Methyl

Et = Ethyl

n-Pr = n-Propyl

i-Pr = Isopropyl

c-Pr = Cyclopropyl

n-, i-, t- oder s-Bu = normal-(geradkettiges), iso-, tertiär-, sekundär-Butyl oder

c-Bu = Cyclobutyl

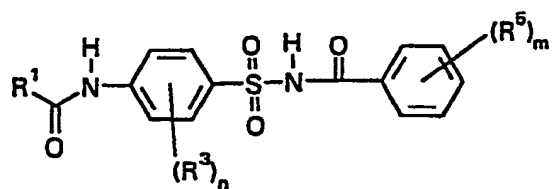
Schmp. = Schmelzpunkt (in °C).

Indexzahlen sind aus Platzgründen nicht tiefgestellt bzw. hochgestellt; so bedeutet z. B. OCF₃ den Rest Trifluormethoxy = OCF₃, usw.

In der Kopfzeile bedeutet R¹ = R¹, usw.

Tabelle 1

Verbindungen der Formel (Ia)



| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|--------|----|------------------|-------------|
| 1 | H | H | 2-CF3 | |
| 2 | H | H | 2-Cl | |
| 3 | H | H | 2-OCF3 | |
| 4 | H | H | 2-OEt | |
| 5 | H | H | 2-OMe | 181 |
| 6 | H | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 7 | H | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 8 | H | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 9 | H | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 10 | H | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 11 | OMe | H | 2,4-Di-OMe | |
| 12 | OMe | H | 2-CF3 | |
| 13 | OMe | H | 2-OCF3 | |
| 14 | OMe | H | 2-OEt | |
| 15 | OMe | H | 2-OMe | 211 |
| 16 | OMe | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 17 | OMe | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 18 | OMe | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 19 | OMe | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 20 | OMe | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 21 | OMe | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 22 | OEt | H | 2-OCF3 | |
| 23 | OEt | H | 2-OEt | |
| 24 | OEt | H | 2-OMe | 170 |
| 25 | OEt | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 26 | OEt | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 27 | OEt | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 28 | OEt | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 29 | OEt | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 30 | O-C6H5 | H | 2-OMe | 160 |
| 31 | O-n-Pr | H | 2-OMe | |
| 32 | O-i-Pr | H | 2-OMe | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|----------|----|------------------|-------------|
| 33 | O-CH=CH2 | H | 2-OMe | |
| 34 | SMe | H | 2-OCF3 | |
| 35 | SMe | H | 2-OEt | |
| 36 | SMe | H | 2-OMe | |
| 37 | SMe | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 38 | SMe | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 39 | SMe | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 40 | SMe | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 41 | SMe | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 42 | SMe | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 43 | SEt | H | 2-OMe | 174 |
| 44 | SEt | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 45 | SEt | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 46 | SEt | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 47 | SEt | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 48 | S-n-Pr | H | 2-OMe | |
| 49 | S-i-Pr | H | 2-OMe | |
| 50 | C6H5 | H | 2-OMe | |
| 51 | Me | H | 2,4-Di-OMe | |
| 52 | Me | H | 2-CF3 | |
| 53 | Me | H | 2-Cl | |
| 54 | Me | H | 2-OCF3 | |
| 55 | Me | H | 2-OEt | 222 |
| 56 | Me | H | 2-OMe | 228 |
| 57 | Me | H | 2-OMe, 4-Cl | 131 |
| 58 | Me | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 59 | Me | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 60 | Me | H | 2-OMe, 5-Cl | 225 |
| 61 | Me | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 62 | Me | H | 3,4-Di-Me | |
| 63 | Me | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 64 | Et | H | 2,4-Di-OMe | |
| 65 | Et | H | 2-CF3 | |
| 66 | Et | H | 2-Cl | |
| 67 | Et | H | 2-OCF3 | |
| 68 | Et | H | 2-OEt | |
| 69 | Et | H | 2-OMe | |
| 70 | Et | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 71 | Et | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 72 | Et | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 73 | Et | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 74 | Et | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 75 | Et | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 76 | i-Pr | H | 2,4-Di-OMe | |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|------|----|------------------|-------------|
| 77 | i-Pr | H | 2-CF3 | |
| 78 | i-Pr | H | 2-Cl | |
| 79 | i-Pr | H | 2-OCF3 | |
| 80 | i-Pr | H | 2-OEt | |
| 81 | i-Pr | H | 2-OMe | 224 |
| 82 | i-Pr | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 83 | i-Pr | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 84 | i-Pr | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 85 | i-Pr | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 86 | i-Pr | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 87 | n-Pr | H | 2-CF3 | |
| 88 | n-Pr | H | 2-Cl | |
| 89 | n-Pr | H | 2-OCF3 | |
| 90 | n-Pr | H | 2-OEt | |
| 91 | n-Pr | H | 2-OMe | |
| 92 | n-Pr | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 93 | n-Pr | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 94 | n-Pr | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 95 | n-Pr | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 96 | n-Pr | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 97 | c-Pr | H | 2,4-Di-OMe | 213 |
| 98 | c-Pr | H | 2-CF3 | 262 |
| 99 | c-Pr | H | 2-Cl | |
| 100 | c-Pr | H | 2-OCF3 | 229 |
| 101 | c-Pr | H | 2-OEt | 125 |
| 102 | c-Pr | H | 2-OMe | 212 |
| 103 | c-Pr | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 104 | c-Pr | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 105 | c-Pr | H | 2-OMe, 4-SMe | 227 |
| 106 | c-Pr | H | 2-OMe, 5-Cl | 246 |
| 107 | c-Pr | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 108 | c-Pr | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 109 | i-Bu | H | 2-CF3 | |
| 110 | i-Bu | H | 2-Cl | |
| 111 | i-Bu | H | 2-OCF3 | |
| 112 | i-Bu | H | 2-OEt | |
| 113 | i-Bu | H | 2-OMe | |
| 114 | i-Bu | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 115 | i-Bu | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 116 | i-Bu | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 117 | i-Bu | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 118 | i-Bu | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 119 | n-Bu | H | 2-CF3 | |
| 120 | n-Bu | H | 2-Cl | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|---|----|--------------------|-------------|
| 121 | n-Bu | H | 2-OCF ₃ | |
| 122 | n-Bu | H | 2-OEt | |
| 123 | n-Bu | H | 2-OMe | |
| 124 | n-Bu | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 125 | n-Bu | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 126 | n-Bu | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 127 | n-Bu | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 128 | n-Bu | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 129 | c-Bu | H | 2,4-Di-OMe | |
| 130 | c-Bu | H | 2-CF ₃ | |
| 131 | c-Bu | H | 2-Cl | |
| 132 | c-Bu | H | 2-OCF ₃ | 249 |
| 133 | c-Bu | H | 2-OEt | |
| 134 | c-Bu | H | 2-OMe | 210 |
| 135 | c-Bu | H | 2-OMe, 4-Cl | 195 |
| 136 | c-Bu | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 137 | c-Bu | H | 2-OMe, 4-SMe | 219 |
| 138 | c-Bu | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 139 | c-Bu | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 140 | c-Bu | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 141 | t-Bu | H | 2-CF ₃ | |
| 142 | t-Bu | H | 2-Cl | 248 |
| 143 | t-Bu | H | 2-OCF ₃ | |
| 144 | t-Bu | H | 2-OEt | 226 |
| 145 | t-Bu | H | 2-OMe | 235 |
| 146 | t-Bu | H | 2-OMe, 4-Cl | 119 |
| 147 | t-Bu | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 148 | t-Bu | H | 2-OMe, 5-Cl | 190 |
| 149 | t-Bu | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 150 | CHCH ₃ -CH ₂ -CH ₃ | H | 2-OMe | |
| 151 | CHCH ₃ -CH ₂ -CH ₃ | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 152 | CHCH ₃ -CH ₂ -CH ₃ | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 153 | CHCH ₃ -CH ₂ -CH ₃ | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 154 | CHCH ₃ -CH ₂ -CH ₃ | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 155 | CH ₂ OMe | H | 2,4-Di-F | 195 |
| 156 | CH ₂ OMe | H | 2-CF ₃ | |
| 157 | CH ₂ OMe | H | 2-Cl | |
| 158 | CH ₂ OMe | H | 2-OCF ₃ | 185 |
| 159 | CH ₂ OMe | H | 2-OEt | 165 |
| 160 | CH ₂ OMe | H | 2-OMe | 172 |
| 161 | CH ₂ OMe | H | 2-OMe, 4-Cl | 184 |
| 162 | CH ₂ OMe | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 163 | CH ₂ OMe | H | 2-OMe, 5-Cl | 175 |
| 164 | CH ₂ OMe | H | 2-OMe, 5-Me | |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|---|----|--------------------|-------------|
| 165 | CH ₂ OMe | H | 3,4-Di-Me | 215 |
| 166 | CH ₂ OMe | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 167 | CH ₂ OMe | H | 4-F | 238 |
| 168 | CH ₂ OMe | H | 4-Me | 244 |
| 169 | CH ₂ OMe | H | 4-OMe | 228 |
| 170 | c-Pentyl | H | 2-CF ₃ | |
| 171 | c-Pentyl | H | 2-OCF ₃ | |
| 172 | c-Pentyl | H | 2-OMe | 206 |
| 173 | c-Pentyl | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 174 | c-Pentyl | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 175 | c-Pentyl | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 176 | c-Hexyl | H | 2-OMe | 290 |
| 177 | n-Octyl | H | 2-OMe | |
| 178 | CH ₂ Cl | H | 2-OMe | 221 |
| 179 | CHCl ₂ | H | 2-OMe | 255 |
| 180 | CHCl ₂ | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 181 | CH ₂ OH | H | 2-OMe | 188 |
| 182 | CF ₃ | H | 2-CF ₃ | |
| 183 | CF ₃ | H | 2-OCF ₃ | |
| 184 | CF ₃ | H | 2-OMe | 232 |
| 185 | CCl ₃ | H | 2-CF ₃ | |
| 186 | CCl ₃ | H | 2-OCF ₃ | |
| 187 | CCl ₃ | H | 2-OMe | |
| 188 | CH ₂ -CH ₂ Cl | H | 2-CF ₃ | |
| 189 | CH ₂ -CH ₂ Cl | H | 2-OMe | 210 |
| 190 | CHCl-CH ₃ | H | 2-OMe | 229 |
| 191 | CCl ₂ -CCl ₃ | H | 2-OMe | |
| 192 | CH(C ₂ H ₅) ₂ | H | 2-CF ₃ | |
| 193 | CH(C ₂ H ₅) ₂ | H | 2-Cl | |
| 194 | CH(C ₂ H ₅) ₂ | H | 2-OMe | 165 |
| 195 | CH(C ₂ H ₅) ₂ | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 196 | (CH ₂) ₆ -CH ₃ | H | 2-OMe | 158 |
| 197 | (CH ₂) ₆ -CH ₃ | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 198 | CHCH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ | H | 2-CF ₃ | |
| 199 | CHCH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ | H | 2-OMe | |
| 200 | CHCH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃ | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 201 | CH ₂ -NH-i-Pr | H | 2-OMe | 215 |
| 202 | CH ₂ -CH ₂ -COOMe | H | 2-OMe | 162 |
| 203 | CH ₂ -COOCH ₃ | H | 2-OMe | 173 |
| 204 | CH=CH ₂ | H | 2-OMe | 185 |
| 205 | CH=CH-CH ₃ | H | 2-OMe | |
| 206 | CH=C(CH ₃) ₂ | H | 2-OCF ₃ | |
| 207 | CH=C(CH ₃) ₂ | H | 2-OMe | 193 |
| 208 | CCl=CCl ₂ | H | 2-OMe | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|---|----|--------------------|-------------|
| 209 | CH ₂ -O-C ₆ H ₅ | H | 2-OMe | 146 |
| 210 | CH ₂ -O-(2,4-Di-Cl-C ₆ H ₃) | H | 2-OMe | 216 |
| 211 | CHCH ₃ -(4-Cl-C ₆ H ₄) | H | 2-OMe | 202 |
| 212 | CH ₂ -(4-F-C ₆ H ₄) | H | 2-OMe | 174 |
| 213 | CH ₂ -(4-Cl-C ₆ H ₄) | H | 2-OMe | 216 |
| 214 | CH ₂ -(2,4-Di-Cl-C ₆ H ₃) | H | 2-OMe | |
| 215 | 2,4-Di-Cl-C ₆ H ₃ | H | 2-OMe | 146 |
| 216 | 3,4-Di-Cl-C ₆ H ₃ | H | 2-OMe | |
| 217 | 2,4-Di-F-C ₆ H ₃ | H | 2-OMe | 221 |
| 218 | 2-F-C ₆ H ₄ | H | 2-OMe | 210 |
| 219 | 4-F-C ₆ H ₄ | H | 2-OMe | 228 |
| 220 | 2-H ₃ CO-C ₆ H ₄ | H | 2-OMe | 179 |
| 221 | 2-Thienyl | H | 2,4-Di-OMe | |
| 222 | 2-Thienyl | H | 2-CF ₃ | |
| 223 | 2-Thienyl | H | 2-Cl | |
| 224 | 2-Thienyl | H | 2-OCF ₃ | |
| 225 | 2-Thienyl | H | 2-OEt | |
| 226 | 2-Thienyl | H | 2-OMe | 225 |
| 227 | 2-Thienyl | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 228 | 2-Thienyl | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 229 | 2-Thienyl | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 230 | 2-Thienyl | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 231 | 2-Furanyl | H | 2,4-Di-OMe | |
| 232 | 2-Furanyl | H | 2-CF ₃ | |
| 233 | 2-Furanyl | H | 2-Cl | |
| 234 | 2-Furanyl | H | 2-OCF ₃ | |
| 235 | 2-Furanyl | H | 2-OEt | |
| 236 | 2-Furanyl | H | 2-OMe | 195 |
| 237 | 2-Furanyl | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 238 | 2-Furanyl | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 239 | 2-Furanyl | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 240 | 2-Furanyl | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 241 | 3-Furanyl | H | 2-CF ₃ | |
| 242 | 3-Furanyl | H | 2-Cl | |
| 243 | 3-Furanyl | H | 2-OCF ₃ | |
| 244 | 3-Furanyl | H | 2-OEt | |
| 245 | 3-Furanyl | H | 2-OMe | |
| 246 | 3-Furanyl | H | 2-OMe, 4-Cl | |
| 247 | 3-Furanyl | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 248 | 3-Furanyl | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 249 | 3-Furanyl | H | 3,6-Di-Cl, 2-OMe | |
| 250 | 5-CH ₃ -3-Furanyl | H | 2-OMe | |
| 251 | 2-CH ₃ -3-Furanyl | H | 2-OMe | |
| 252 | 2,5-Di-CH ₃ -3-Furanyl | H | 2-OMe | |

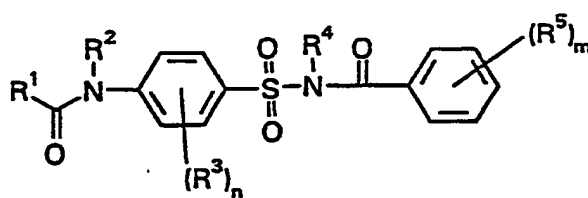
| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|-------------------|----|--------------|-------------|
| 253 | CH(C6H5)2 | H | 2-OMe | 225 |
| 254 | CH2-OMe | H | 2,4-Di-OMe | |
| 255 | CH2-OMe | H | 2-OMe, 4-SMe | |
| 256 | CHC-C2H5 | H | 2-OMe | |
| 257 | n-C5H11 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 258 | n-C7H15 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 259 | CH2-O-(4-Me-C6H4) | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 260 | CH2-O-CH2-C6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 261 | 3,4-Di-Cl-C6H3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 262 | 4-F3CO-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 263 | 3-Cl-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 264 | CH2Cl | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 265 | n-C7H15 | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 266 | CH2OMe | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 267 | n-Bu | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 268 | n-C7H15 | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 269 | n-C5H11 | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 270 | n-C5H11 | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 271 | c-Pr | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 272 | CH2-C6H5 | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 273 | n-C7H15 | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 274 | CH(C2H5)OC6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 275 | CH(CH3)OC6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 276 | CH(C2H5)C4H9 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 277 | 4-F3C-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 278 | 2-F-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 279 | CH2-C6H5 | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 280 | CH2-O-(4-Me-C6H4) | H | 2-OMe, 4-Me | |
| 281 | CH2-O-(4-Me-C6H4) | H | 2-OMe, 5-Me | |
| 282 | CH2-O-(4-Me-C6H4) | H | 2-OMe, 3-Me | |
| 283 | 4-F-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 284 | 4-Br-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 285 | C6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 286 | C17H35 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 287 | CH(i-Pr)C6H5 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 288 | C15H31 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 289 | 2-Cl-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 290 | 3,5-Di-Cl-C6H3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 291 | 2-Br-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 292 | 2,6-Di-F-C6H3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 293 | 2,4,5-Tri-F-C6H2 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 294 | 4-Me-C6H4 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 295 | 2,4-Di-F-C6H3 | H | 2-OMe, 5-Cl | |
| 296 | C15H31 | H | 2-OMe, 5-Me | |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] | |
|----------|----------------------|------------|------------------------|-------------|----|
| 297 | C17H35 | H | 2-OMe, 4-Me | | |
| 298 | C17H35 | H | 2-OMe, 5-Me | | 5 |
| 299 | C17H35 | H | 2-OMe, 3-Me | | |
| 300 | C15H31 | H | 2-OMe, 3-Me | | |
| 301 | n-Bu | H | 2,6-Di-OMe | | 10 |
| 302 | c-Bu | H | 2,6-Di-OMe | | |
| 303 | H | H | 2,6-Di-OMe | | |
| 304 | c-Pr | H | 2,6-Di-OMe | | |
| 305 | OMe | H | 2-OMe, 3-Me | | 15 |
| 306 | OMe | H | 2,6-Di-OMe | | |
| 307 | Me | H | 2-OMe, 3-Me | | |
| 308 | Me | H | 2,6-Di-OMe | | 20 |
| 309 | Et | H | 2,6-Di-OMe | | |
| 310 | t-Bu | H | 2,6-Di-OMe | | |
| 311 | t-Bu | H | 2-OMe, 3-Me | | |
| 312 | c-Bu | H | 4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2 | | 25 |
| 313 | c-Pr | H | 4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2 | | |
| 314 | 2-Me-c-Pr | H | 2-OMe | 220 | |
| 315 | c-Bu | 3,5-Di-Cl | 2-OMe | | 30 |
| 316 | c-Bu | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | | |
| 317 | c-Bu | 3-OMe | 2-OMe | 164 | |
| 318 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 2-OMe, 4-SMe | | |
| 319 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 2-CF3 | | 35 |
| 320 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 2-OCF3 | | |
| 321 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 2-OMe, 4-Cl | | |
| 322 | CH2-OMe | 3,5-Di-Cl | 2-OMe, 4-SMe | | 40 |
| 323 | CH2-OMe | 3,5-Di-Cl | 2-CF3 | | |
| 324 | CH2-OMe | 3,5-Di-Cl | 2-OCF3 | | |
| 325 | CH2-OMe | 3,5-Di-Cl | 2-OMe, 4-Cl | | |
| 326 | c-Bu | 3,5-Di-Cl | 4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2 | | 45 |
| 327 | c-Pr | 3,5-Di-Cl | 4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2 | | |
| 328 | CH2-OMe | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 129 | |
| 329 | CH2-OMe | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | 176 | |
| 330 | CH2-OMe | 3-OMe | 2-OMe | | 50 |
| 331 | c-Pr | 3-OMe | 2-OMe | 218 | |
| 332 | CH2OMe | 3-OMe | 2-OMe | 143 | |
| 333 | OMe | 3-OMe | 2-OMe | | 55 |
| 334 | t-Bu | 3-OMe | 2-OMe | | |
| 335 | Me | 3,5-Di-Cl | 2-OMe | | |
| 336 | CH ₂ -OMe | 3,5-Di-Cl | 2-OMe | 192 | |
| 337 | c-Pr | H | 2,5-Di-OMe | 214 | 60 |
| 338 | c-Bu | H | 2,5-Di-OMe | 190 | |
| 339 | c-Pr | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | 228 | |
| 340 | c-Bu | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | 192 | 65 |

| Verb.Nr. | R1 | R3 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|----------------------|------------|-------------|-------------|
| 341 | 2-Furanyl | 2,5-Di-OMe | 2-OMe | 208 |
| 342 | Me | 3-OMe | 2-OMe | 200 |
| 343 | 2-Furanyl | 3-OMe | 2-OMe | 164 |
| 344 | c-Pr | 2,5-Di-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 205 |
| 345 | c-Bu | 2,5-Di-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 204 |
| 346 | 2-Furanyl | 2,5-Di-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 246 |
| 347 | c-Pr | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 193 |
| 348 | c-Bu | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 158 |
| 349 | Me | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 204 |
| 350 | 2-Furanyl | 3-OMe | 2-OMe, 5-Cl | 182 |
| 351 | c-Pr | H | 2,3-Di-OMe | 215 |
| 352 | c-Bu | H | 2,3-Di-OMe | 199 |
| 353 | 2-Furanyl | H | 2,3-Di-OMe | 238 |
| 354 | CH ₂ -OMe | H | 2,3-Di-OMe | 156 |
| 355 | Me | H | 2,3-Di-OMe | 228 |

Tabelle 2

Verbindungen der Formel (I)



| Verb.Nr. | R1 | R2 | R3 | R4 | R5 | Schmp. [°C] |
|----------|----------------------|----|----|----|-------------|-------------|
| 2-1 | c-Bu | Me | H | H | 2-OMe | |
| 2-2 | c-Pr | Me | H | H | 2-OMe | |
| 2-3 | CH ₂ -OMe | Me | H | H | 2-OMe | |
| 2-4 | Me | Me | H | H | 2-OMe | |
| 2-5 | c-Bu | H | H | Me | 2-OMe | |
| 2-6 | c-Pr | H | H | Me | 2-OMe | |
| 2-7 | CH ₂ -OMe | H | H | Me | 2-OMe | |
| 2-8 | Me | H | H | Me | 2-OMe | |
| 2-9 | c-Bu | H | H | Na | 2-OMe | |
| 2-10 | c-Pr | H | H | Na | 2-OMe | |
| 2-11 | CH ₂ -OMe | H | H | Na | 2-OMe | |
| 2-12 | Me | H | H | Na | 2-OMe | |
| 2-13 | t-Bu | H | H | Na | 2-OMe | 209 |
| 2-14 | c-Bu | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | |
| 2-15 | c-Pr | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | 234 |
| 2-16 | CH ₂ -OMe | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | |
| 2-17 | Me | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | |
| 2-18 | t-Bu | H | H | Na | 2-OMe, 5-Cl | |

C. Biologische Beispiele

1. Bonitierung der Schadwirkung

Die Schadwirkung an den Pflanzen wird nach einer Skala von 0—100% optisch im Vergleich zu Kontrollpflanzen bewertet: 5

0% = keine erkennbare Wirkung im Vergleich zur unbehandelten Pflanze,
100% = behandelte Pflanze stirbt ab. 10

2. Herbizidwirkung im Voraufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen sowie von Kulturpflanzen werden in Plastiktöpfen von 9 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Alternativ werden für den Test unter Bedingungen für Paddy-Reis im Reisanbau vorkommende Unkräuter im mit Wasser gesättigten Boden kultiviert, wobei so viel Wasser in die Töpfe gefüllt wird, daß das Wasser bis zu Bodenoberfläche oder einige Millimeter darüber steht. Die in Form von Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Herbizid-Safener-Wirkstoffkombinationen sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden dann als Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha, in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert oder beim Reis ins Bewässerungswasser gegossen. 20

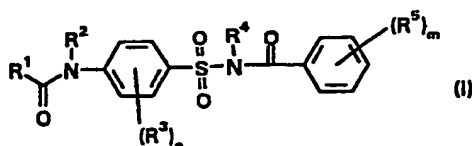
Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. der Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 2 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Versuche zeigen, weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, welche z. B. einen Safener der Beispiele 5, 15, 30, 43, 56, 60, 81, 97, 101, 102, 103, 106, 134, 145, 155, 158, 160, 179, 181, 189, 194, 204, 207, 219, 236 und 245 in Kombination mit einem Sulfonylharnstoffherbizid wie 3-(4, 6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-yl-sulfonyl]-harnstoff oder 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3, 5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-harnstoff (Natriumsalz) im Verhältnis von Herbizid : Safener von 1 : 2 oder 1 : 17 enthalten, eine gute herbizide Voraufbauwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf, wobei Schäden an Kulturpflanzen wie Mais im Vergleich zur Anwendung der einzelnen Herbizide ohne Safener wesentlich reduziert sind, d. h. um 50% bis zu 100% weniger Herbizidschäden aufweisen. 25 30

3. Herbizidwirkung im Nachaufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern und von Kulturpflanzen werden in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Alternativ werden für den Test unter Bedingungen für Paddy-Reis im Reisanbau vorkommende Unkräuter in Töpfen angezogen, in denen Wasser bis zu 2 cm über der Bodenoberfläche steht, und während der Versuchsphase kultiviert. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Herbizid-Safener-Wirkstoffkombinationen sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach 2 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Bei Reis oder bei Unkräutern, die im Reisanbau vorkommen, werden die Wirkstoffe auch direkt ins Bewässerungswasser gegeben (Applikation in Analogie zur sogenannten Granulatanwendung) oder auf Pflanzen und ins Bewässerungswasser gesprüht. Wie die Versuche zeigen, weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, welche z. B. einen Safener der Beispiele 5, 15, 30, 43, 56, 60, 81, 97, 101, 102, 103, 106, 134, 145, 155, 158, 160, 179, 181, 189, 194, 204, 207, 219, 236 und 245 in Kombination mit einem Sulfonylharnstoffherbizid wie 3-(4,6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-ylsulfonyl]-harnstoff oder 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-harnstoff (Natriumsalz) im Verhältnis von Herbizid:Safener von 1 : 2 oder 1 : 17 enthalten, auch im Nachaufbau eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf, wobei Schäden an Kulturpflanzen wie Mais im Vergleich zur Anwendung der einzelnen Herbizide ohne Safener wesentlich reduziert sind, d. h. um 50% bis zu 100% weniger Herbizidschäden aufweisen. 40 45 50 55

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze als Safener zum Schützen von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pestiziden, 60



wobei in Formel (I)

R^1 Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthioest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel $-Z^a-R^a$ substituiert ist,

R^2 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl oder

R^1 und R^2 zusammen mit der Gruppe der Formel $-CO-N-$ den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Rings und

R^3 , im Falle daß $n = 1$ ist, oder die R^3 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^b-R^b$,

R^4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,

R^5 , im Falle daß $n = 1$ ist, oder die R^5 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO , $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^c-R^c$,

R^a einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di- $[(C_1-C_4)$ -alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

R^b , R^c unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Mono- und Di- $[(C_1-C_4)$ -alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z^a eine divalente Gruppe der Formel $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CO-O-$, $-CO-S-$, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^*-$, $-CO-NR^*-$, $-NR^*-CO-$, $-SO_2-NR^*-$ oder $-NR^*-SO_2-$, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R^* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C_1-C_4) -Alkyl oder Halo- (C_1-C_4) -alkyl bedeuten,

Z^b , Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CS-$, $-CO-O-$, $-CO-S-$, $-O-CO-$, $-S-CO-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^*-$, $-SO_2-NR^*-$, $-NR^*-SO_2-$, $-CO-NR^*-$ oder $-NR^*-CO-$, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R^* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C_1-C_4) -Alkyl oder Halo- (C_1-C_4) -alkyl bedeuten,

n eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

m eine ganze Zahl von 0 bis 5

bedeuten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R^1 Wasserstoff, (C_1-C_{12}) -Alkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkenyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy, (C_2-C_6) -Alkynyloxy, (C_3-C_6) -Cycloalkoxy, (C_3-C_6) -Cycloalkenyloxy, (C_1-C_6) -Alkylthio, (C_2-C_6) -Alkenylthio, (C_2-C_6) -Alkynylthio, (C_3-C_6) -Cycloalkylthio, (C_3-C_6) -Cycloalkenylthio, Aryl oder Heterocycl mit 3 bis 8 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der letztgenannten 17 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel $-Z^a-R^a$ substituiert ist,

R^2 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl oder

R^1 und R^2 zusammen mit der Gruppe der Formel $-CO-N-$ den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel $-CO-N-$ noch 1 oder 2 Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R^3 , im Falle daß $n = 1$ ist, oder die R^3 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Carboxy, CHO , $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^b-R^b$,

R^4 Wasserstoff oder (C_1-C_4) -Alkyl,

R^5 , im Falle daß $n = 1$ ist, oder die R^5 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Phosphoryl, CHO , $CONH_2$, SO_2NH_2 oder einen Rest der Formel $-Z^c-R^c$,

R^a (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_3-C_6) -Cycloalkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, Phenyl oder einen Heterocyclrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder

verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

R^b, R^c unabhängig voneinander (C₁—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₂—C₈)-Alkyl, Phenyl oder einen Heterocyclrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C₁—C₄)-alkoxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, Z^a eine divalente Gruppe der Formel —O—, —S—, —CO—, —CS—, —CO—O—, —CO—S—, —O—CO—, —S—CO—, SO—, —SO₂—, —NR*—, —CO—NR*— oder —NR*—CO—, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^a ist und wobei die R* in den letztgenannten beiden Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁—C₄)-Alkyl oder (C₁—C₄)-Haloalkyl bedeuten,

Z^b, Z^c unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel —O—, —S—, —CO—, —CS—, —CO—O—, —CO—S—, —O—CO—, —S—CO—, —SO—, —SO₂—, —NR*—, —SO₂—NR*—, —NR*—SO₂—, —CO—NR*— oder —NR*—CO—, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R^b bzw. R^c ist und wobei die R* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C₁—C₄)-Alkyl oder (C₁—C₄)-Alkyl bedeuten,

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R¹ Wasserstoff, (C₁—C₁₂)-Alkyl, (C₂—C₈)-Alkenyl, (C₂—C₈)-Alkyl, (C₃—C₈)-Cycloalkyl, (C₃—C₈)-Cycloalkenyl, (C₁—C₈)-Alkoxy, (C₂—C₈)-Alkenyloxy, (C₂—C₈)-Alkinyloxy, (C₃—C₈)-Cycloalkoxy, (C₃—C₈)-Cycloalkenyloxy, (C₁—C₈)-Alkylthio, (C₂—C₈)-Alkenylthio, (C₂—C₈)-Alkylthio, (C₃—C₈)-Cycloalkylthio, (C₃—C₈)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, (C₁—C₆)-Alkoxy, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C₁—C₈)-Alkylthio, (C₁—C₈)-Alkylsulfanyl, (C₁—C₈)-Alkylsulfonyl, (C₂—C₈)-Alkenyloxy, (C₂—C₈)-Alkenylthio, (C₂—C₈)-Alkinyloxy, (C₂—C₈)-Alkylthio, (C₃—C₇)-Cycloalkyl, (C₃—C₇)-Cycloalkenyl, (C₃—C₇)-Cycloalkoxy, (C₃—C₇)-Cycloalkenyloxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino, [(C₁—C₈)-Alkoxy]-carbonyl, [(C₂—C₈)-Alkenyloxy]-carbonyl, [(C₂—C₈)-Alkinyloxy]-carbonyl, [(C₁—C₈)-Alkylthio]-carbonyl, [(C₁—C₈)-Alkyl]-carbonyl, [(C₂—C₈)-Alkenyl]-carbonyl, [(C₂—C₈)-Alkyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₆)-alkoxy, Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₆)-Alkyl substituiert sind, wobei jeder der 25 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Amino, Cyano und Hydroxy substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel —CO—N— noch 1 Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R³, R⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C₁—C₈)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₂—C₈)-Alkenyl, (C₂—C₈)-Alkyl, (C₁—C₈)-Alkoxy, (C₂—C₈)-Alkenyloxy, (C₂—C₈)-Alkinyloxy, Mono- oder Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-aminosulfonyl, (C₁—C₈)-Alkylthio, (C₁—C₈)-Alkylsulfanyl, (C₁—C₈)-Alkylsulfonyl, (C₁—C₈)-Alkoxy-carbonyl, (C₁—C₈)-Alkylthiocarbonyl, (C₁—C₈)-Alkylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen-(C₁—C₆)-alkoxy, Phosphoryl, Nitro, Amino, Cyano, Hydroxy, (C₁—C₈)-Alkoxy, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl und (C₁—C₄)-Haloalkyl substituiert ist,

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R¹ Wasserstoff, (C₁—C₈)-Alkyl, (C₂—C₆)-Alkenyl, (C₂—C₆)-Alkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₂—C₆)-Alkenyloxy, (C₂—C₆)-Alkinyloxy, (C₃—C₆)-Cycloalkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkenyloxy, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₂—C₆)-Alkenylthio, (C₂—C₆)-Alkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 17 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C₁—C₆)-Alkoxy, (C₁—C₆)-Alkylthio, (C₁—C₄)-Alkylsulfanyl, (C₁—C₄)-Alkylsulfonyl, (C₂—C₄)-Alkenyloxy, (C₂—C₄)-Alkenylthio, (C₂—C₄)-Alkinyloxy, (C₂—C₄)-Alkylthio, (C₃—C₆)-Cycloalkyl, (C₃—C₆)-Cycloalkenyl, (C₃—C₆)-Cycloalkoxy, (C₃—C₆)-Cycloalkenyloxy, Mono- und Di-[(C₁—C₄)-alkyl]-amino, [(C₁—C₆)-Alkoxy]-carbonyl, [(C₁—C₆)-Alkylthio]-carbonyl, [(C₁—C₆)-Alkyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C₁—C₄)-alkoxy, Heterocycl mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl substituiert ist, wobei jeder der 21 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen und Cyano und im Falle cyclischer Reste auch (C₁—C₄)-Alkyl substituiert ist,

R² Wasserstoff oder (C₁—C₄)-Alkyl oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten

oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel $-\text{CO}-\text{N}-$ kein weiteres Heteroringatom enthält, und

R^3 , R^5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) -Alkynyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, (C_2-C_6) -Alkenyloxy, (C_2-C_6) -Alkinyloxy, Mono- und Di- $[(\text{C}_1-\text{C}_4)$ -Alkyl]-aminosulfonyl, (C_1-C_6) -Alkylthio, (C_1-C_6) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_6) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_6) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_6) -Alkylthiocarbonyl, (C_1-C_6) -Alkylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, Cyano, (C_1-C_6) -Alkoxy und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) -Alkyl und (C_1-C_4) -Haloalkyl substituiert ist, bedeuten.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R^1 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_5-C_6) -Cycloalkenyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, Phenyl oder Heterocycl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_6) -Alkoxy, worin eine oder mehrere CH_2 -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C_1-C_6) -Halogenalkoxy, (C_1-C_2) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_2) -Alkylsulfonyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl und Phenyl und im Falle im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) -Alkyl und (C_1-C_4) -Haloalkyl substituiert ist,

R^2 Wasserstoff,

R^3 Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl oder (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl,

R^4 Wasserstoff,

R^5 Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Cyano, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl,

n 0, 1 oder 2 und

m 1 oder 2 bedeuten.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R^1 Wasserstoff, (C_1-C_6) -Alkyl, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Furanyl oder Thienyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_4) -Alkoxy, Halogen- (C_1-C_6) -alkoxy und (C_1-C_4) -Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4) -Alkyl und (C_1-C_4) -Haloalkyl substituiert ist,

R^2 Wasserstoff,

R^3 Halogen, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl,

R^4 Wasserstoff,

R^5 Halogen, (C_1-C_4) -Alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkyl, Halogen- (C_1-C_4) -alkoxy, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Cyano, (C_1-C_4) -Alkylthio, (C_1-C_4) -Alkylsulfinyl, (C_1-C_4) -Alkylsulfonyl, (C_1-C_4) -Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4) -Alkylcarbonyl,

n 0, 1 oder 2 und

m 1 oder 2 bedeuten.

7. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert sind, ausgenommen Verbindungen der Formel (I), worin

a) $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{H}$, n = 0 und

a1) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ und

m = 0 oder $(\text{R}^5)_m = 2$, 3- oder 4- CH_3 , 4- C_2H_5 , 4-n- C_3H_7 , 4-i- C_3H_7 , 4- OCH_3 , 4-i- OC_3H_7 , 4- NH_2 , 4- NO_2 , 2,4- $(\text{CH}_3)_2$, 3,4- $(\text{CH}_3)_2$, 2,5- $(\text{CH}_3)_2$, 2,4,5- $(\text{CH}_3)_3$, 2,4,6- $(\text{CH}_3)_3$, 2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_5$, 3- CH_3 -4- OCH_3 , 3- CH_3 -4- SCH_3 , 2,4- $(\text{OCH}_3)_2$, 2,5- $(\text{OCH}_3)_2$, 3,4,5- $(\text{OCH}_3)_3$, 2- OCH_3 -4- NH_2 , 2- OCH_3 -4- NO_2 oder zwei Reste R^3 zusammen die Gruppe $-\text{OCH}_2\text{O}-$,

a2) $\text{R}^1 = \text{H}$, n- C_3H_7 , n- C_6H_{13} , Cyclohexyl oder 2-Methylphenyl und $(\text{R}^5)_m = 2$ - CH_3 ,

a3) $\text{R}^1 = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und

m = 0 oder $(\text{R}^5)_m = 2$ - CH_3 , 3- NO_2 , 4- NO_2 , 2,3- $(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})$,

a4) $\text{R}^1 = \text{n-C}_9\text{H}_{19}$ und m = 0,

a5) $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $(\text{R}^5)_m = 2$ -i- OC_3H_7 ,

a6) $\text{R}^1 = \text{OC}_2\text{H}_5$, $(\text{R}^5)_m = 2$ - OCH_3 , 2- COOH , 3,5- $(\text{CH}_3)_2$,

a7) $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ und

m = 0 oder $(\text{R}^5)_m = 4$ -i- OC_3H_7 ,

a8) $\text{R}^1 = \text{CH}=\text{CHCOOH}$ und $(\text{R}^5)_m = 2$ - CH_3 oder 4-i- OC_3H_7 ,

a9) $\text{R}^1 = 4$ -Methoxyphenyl und $(\text{R}^5)_m = 4$ - OCH_3 ,

a10) $\text{R}^1 = 4$ -Nitrophenyl und $(\text{R}^5)_m = 4$ - NO_2 ,

a11) $\text{R}^1 = \text{Benzdioxol-6-yl}$ und $(\text{R}^5)_m = 3,4$ - $(-\text{OCH}_2\text{O}-)$,

a12) $\text{R}^1 = 3,5$ -Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-4-yl oder 2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-oxo-pyrazol-4-yl und $(\text{R}^5)_m = 4$ -i- OC_3H_7 ,

b) $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{CH}_3$, n = m = 0,

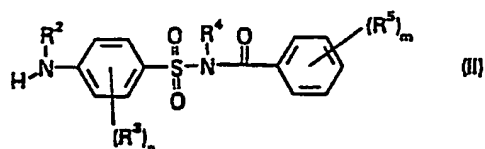
c) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $(\text{R}^3)_n$ = einen annelierten Benzolring in 2,3-Stellung und m = 0,

d) $\text{R}^1 = \text{Phenyl}$, $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$, $(\text{R}^3)_n$ = 3-Phenylcarbonyloxy und m = 0.

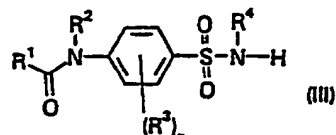
8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, wie sie in Anspruch 7

definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man

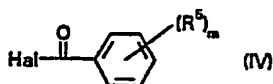
1. eine Verbindung der Formel (II),



- worin R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , n und m in wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Acylierungsmittel der Formel $R^1-CO-Nuc$, worin Nuc eine Abgangsgruppe ist und R^1 wie in Formel (I) definiert ist, umsetzt oder
2. eine Verbindung der Formel (III),



- worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Benzoylhalogenid der Formel (IV) umsetzt,



worin R^5 und m die in Formel (I) gegebenen Bedeutungen haben.

9. Herbizide Mittel mit einem wirksamen Gehalt an

A) mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosynthese-inhibitoren enthalten, und

B) mindestens einem Safener der Formel (I) oder dessen Salz, wie sie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind.

10. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder dessen Salz, welche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind, als Safener vor, nach oder gleichzeitig mit einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosynthese-inhibitoren enthalten, auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Pestizid ein Herbizid aus der Sulfonylharnstoffreihe ist und die Kulturpflanzen Getreide- oder Maispflanzen sind.

- Leerseite -